

キトサンに関する基礎研究

～色素吸着能について～

北海道札幌西高校化学部

二年 荒川 泰政 山田 優真



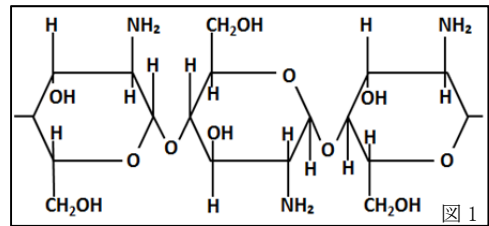
1. はじめに

私達は廃棄物から身の回りで役に立つものを作れないかと考え、北海道で大量に廃棄されているカニの殻に着目した。カニの殻の成分であるキチンを脱アセチル化して得られるキトサンは様々な機能をもつ。その中でも、金属吸着能についての研究を私たちは昨年度まで行ってきた。キトサンが金属以外に吸着できる物質がないのか興味を持ち、調べたところ、色素を吸着できる可能性が出てきたので、今年は色素を研究対象に定めた。

2. キトサンについて

キトサンにはアミノ基（ $-NH_2$ 基）が存在している。アミノ基の非共有電子対に金属イオンが配位結合することでキトサンは金属を吸着する。今回の色素吸着においても重要な働きをされると考えられる。

また、キトサンは粉状で、実験では扱いにくいので本実験では自作の滴下装置を用いて製作したキトサンビーズを実験に使用している。



3. キトサンの色素吸着能

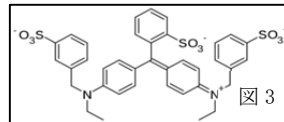
【仮説】

染色の仕組みについて調べたところ、色素のスルホ基とアミノ基がイオン結合をすることなどによって繊維へ染着することがわかった。キトサンにもアミノ基が存在するためキトサンはスルホ基を持つ色素を吸着できるのではないかと考えた。

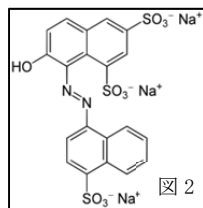
【実験】

実験に用いる色素は構造式がわかっていてなおかつ簡単に入手できるものを選んだ。使用した薬品をここに示す。

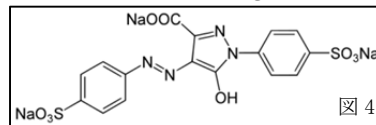
(2) 食用色素・青（共立食品株式会社）
成分重量 デキストリン 92 % 青色1号 8 %
 $C_{37}H_{34}N_2Na_2O_9S_3$ 792.85 g/mol



(1) 食用色素・赤（共立食品株式会社）
成分重量 デキストリン 85 %
赤色102号 15 %
 $C_{20}H_{11}N_2Na_3O_10S_3$
604.48 g/mol



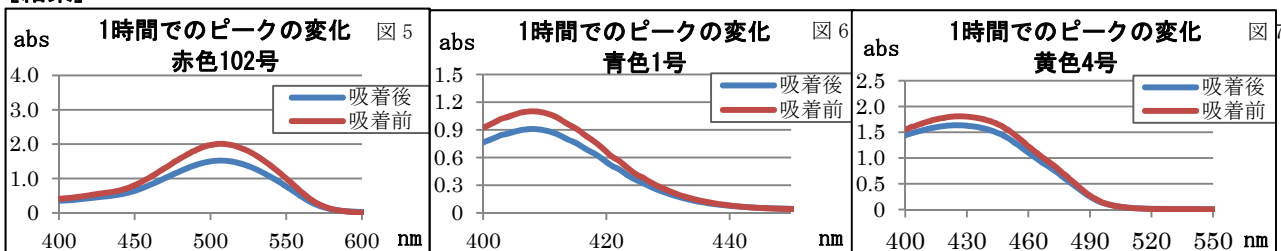
(3) 食用色素・黄（共立食品株式会社）
成分重量 デキストリン 86 % 黄色4号 14 %
 $C_{16}H_9N_4Na_3O_9S_2$ 534.37 g/mol



【実験手順】

まず、 $8.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 赤色102号水溶液を調製した。10 mL をビーカーに量りとり、キトサンビーズを3 g 加えた。1時間静置してキトサンビーズを取り出し、静置後の赤色102号水溶液の吸光度を分光光度計を用いて測定した。あらかじめ作成しておいた検量線を用いて、キトサンビーズを入れる前後の吸光度の差から、静置後の溶液中の赤色102号の量を算出し、赤色102号の吸着量を算出した。同様の操作を青色1号と黄色4号でも行った。横軸に光の波長、縦軸に吸光度をとったスペクトルを以下に示す。

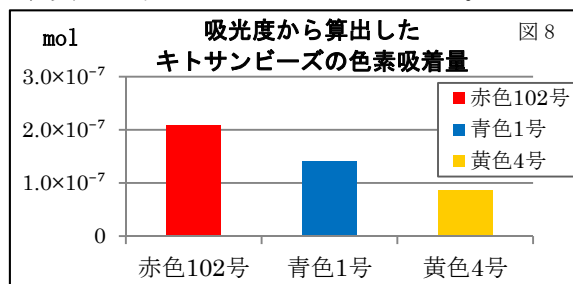
【結果】



赤色 102 号のピークは 507 nm、青色 1 号のピークは 408 nm、黄色 4 号のピークは 427 nm だった。

【考察】

三色の中で最も吸着量が多かったのは赤色102号で、最も少なかったのは黄色4号だった。黄色4号にはキトサンへの吸着に関わると思われるスルホ基が2つしかない。そのため、他のスルホ基を3つ持つ色素よりも吸着量が少なくなったと考えた。また、青色1号の吸着量が赤色102号より小さいのは、青色1号の分子が赤色102号の分子よりも大きく複雑だからだと考えた。



4. 吸着量の時間による変化

【仮説】

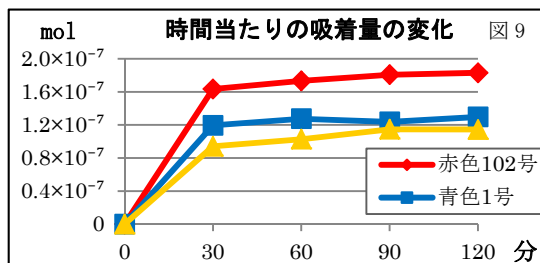
静置時間が長いほど、色素のキトサンビーズへの吸着量は増えるのではないかと。また、先行研究の金属吸着では約30分ほどで吸着平衡になったため、色素も30分ほどで吸着平衡になるのではないかと。

【実験】

8.0 × 10⁻⁵ mol/L 赤色 102 号水溶液を 10 mL ずつ 4 つのビーカーに分け、それぞれにキトサンビーズを 3 g ずつ入れた。30 分毎の吸着量を調べるために、キトサンビーズを 30 分、60 分、90 分、120 分、溶液に漬けたものを作成した。分光光度計を用いて溶液の吸光度をそれぞれ量り、あらかじめ作成しておいた検量線を用いて時間毎の吸着量を算出した。横軸に時間、縦軸に吸着量をとってグラフを製作した。

【結果】

赤色 102 号は 507 nm、青色 1 号は 408 nm、黄色 4 号は 427 nm の吸光度で吸着量を計算した。図 8 より、赤色 102 号は 30 分までに大幅に吸着量が増加した後、30 分から 90 分にかけて、わずかに吸着量が上昇し、その後はほとんど変化しないとわかった。青色 1 号は 30 分までに大幅に吸着量が増加した後、その後はほとんど変化しないとわかった。また、30 分から 120 分にかけての吸着量の上下は誤差の範囲だと思われる。黄色 4 号は赤色 102 号と同様の变化をした。



【考察】

1)の実験結果の色ごとの吸着しやすさは吸着時間を増やしても変わらないとわかった。また青色1号が30分までに吸着がほとんど増えないのは、スルホ基が3つあるため吸着が進むのは速いが、分子が大きいため赤色102号や黄色4号に比べると吸着量の限界に達するのが早いのが原因ではないかと考えた。

5. pHと脱離量の関係

【仮説】

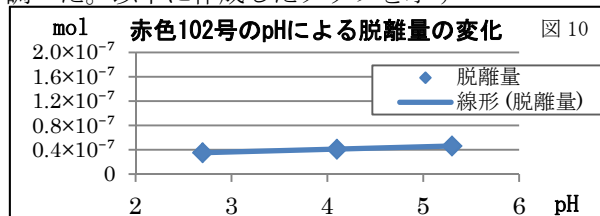
先行研究である金属吸着能の研究結果より、pHの値を調整することで吸着させた金属イオンをビーズから脱離させられることがわかっている。キトサンビーズの色素吸着は金属吸着と同じようにキトサンのアミノ基に関係すると考えられるので、色素も同じようにpHを調整することで脱離するのではないかと。

【実験】

8.0 × 10⁻⁵ mol/L 赤色 102 号水溶液を 10 mL ずつ 4 つのビーカーに量りとり、3 g ずつキトサンビーズを入れ、1 時間吸着させた。その後、色素を吸着させたキトサンビーズを pH を 2.0、3.0、4.0、5.0 に調整した硫酸水溶液と蒸留水それぞれ 10 ml に 3 g ずつ加え、5 分間静置し、キトサンビーズを取り除いた。色素が脱離した溶液の吸光度を分光光度計を用いて測定し、検量線を用いて脱離量を算出した。pH を横軸にとり、脱離量を縦軸にとったグラフを作成し、脱離量の変化を調べた。以下に作成したグラフを示す

【結果】

なお、pH を 3.0 に調整した硫酸水溶液に入れたキトサンビーズは溶けてしまったためデータが取れなかった。



【考察】

キトサンビーズを5分間蒸留水に漬けても色素の脱離はほとんどなかったが、pHを変化させた溶液に漬けると色素が脱離した。よって、pHを変化させることで色素が脱離することがわかった。先行研究である金属吸着能では、pHが低くなるにつれてキトサンビーズからの金属イオンの脱離量が増えたため、色素でも脱離量が増えるだろうと予想していたが、色素の脱離量はpHが低くなるにつれて減った。この現象がなぜ起こるのかまだわかっていないため、これからの研究で解明していきたい。

6. 色素と金属の関係

【仮説】

金属吸着も色素吸着もともにアミノ基に関係する現象だと考えられるため、色素を吸着させたキトサンを金属溶液に入れると色素と金属が置換されるのではないかと考えた。また、金属を吸着させたキトサンを色素溶液に入れると色素と金属が置換されるのではないかと考えた。

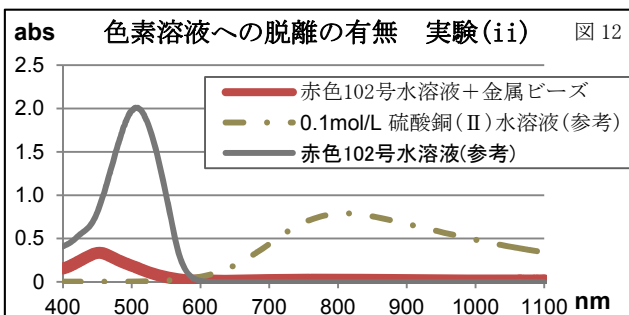
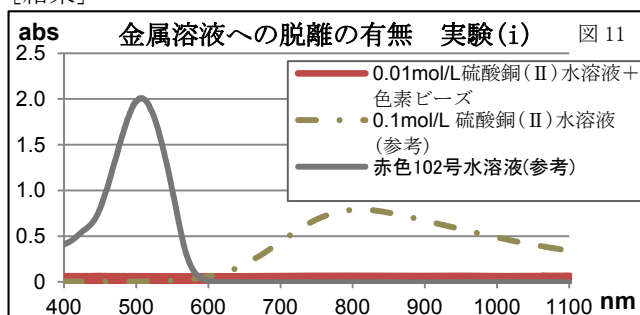
【実験(i)】

8.0×10^{-5} mol/L 赤色 102 号水溶液 10 mL にキトサンビーズを 3 g 入れ、1 時間静置して吸着させた。その後、キトサンビーズを取りだし、0.01 mol/L 硫酸銅(II)水溶液に 1 時間、色素ビーズを静置した。同時に pH を 0.01 mol/L 硫酸銅(II)水溶液に合わせた硫酸水溶液を用意し、その中にも色素を吸着したキトサンビーズ 3 g を 1 時間静置した。分光光度計を用いて溶液の吸光度を測定し、色素が脱離しているかどうかを調べた。

【実験(ii)】

キトサンビーズ 3 g を 0.1 mol/L 硫酸銅(II)水溶液に加えて 30 分放置し、銅(II)イオンを吸着させた。その後、 8.0×10^{-5} mol/L 赤色 102 号水溶液 10 mL に銅(II)イオンを吸着させたキトサンビーズを入れ、1 時間静置した後キトサンビーズを取り出し、分光光度計を用いて赤色 102 号水溶液の吸光度を測定した。

【結果】



【考察】

実験(i)の結果より、色素吸着後のキトサンビーズを入れた硫酸銅(II)水溶液のグラフに赤色 102 号のピークが表れていないことから、色素は金属で置換されないことが分かった。また、色素吸着後のキトサンビーズを入れた硫酸銅(II)水溶液のグラフに本来あるはずの銅(II)イオンのピークがないことから色素ビーズが銅(II)イオンを吸着したことが分かった。金属が色素で置換されなかった理由としては、色素の分子が大きいこと、キトサンの内部まで吸着が起これず、表面のアミノ基のみと結合し、銅(II)イオンがキトサンの内部のアミノ基と吸着したためだと考えられる。

実験(ii)の結果より、金属吸着後のビーズを入れた赤色 102 号水溶液に硫酸銅(II)のピークが出ていないことから金属は色素で置換されなかったことが分かった。また、金属吸着後のビーズを入れた赤色 102 号水溶液の赤色 102 号のピークが下がっていることから、金属ビーズが色素を吸着したことが分かった。先行研究より、この時のキトサンビーズのアミノ基は十分に銅(II)イオンで埋まっていたと考えられる。しかし、金属吸着後のキトサンビーズは色素を吸着したのでアミノ基とスルホ基の結合以外にもキトサンビーズと色素の吸着に関係しているものがあるのではないかと考えられる。

7. まとめと展望

今回の研究でキトサンビーズが色素を吸着する能力があることが分かった。次回の研究では、pH 変化時の吸着量の変化や金属吸着下での色素の吸着などの原因がまだわかっていない現象についても詳しく研究していきたい。また、時間が足りず十分な実験回数が確保できていないので、繰り返し実験を行い、データの精度を高めていきたい。

8. 謝辞

今回の実験を行うにあたり、北海道大学環境科学院の坂入信夫先生と当時大学院生だった藤田彩華さんにキトサンビーズの製作についての助言をいただきました。深くお礼を申し上げます。

9. 受賞にあたって

今回、このような名誉ある賞をいただいたことを大変光栄に思います。この受賞を励みにして、これからも研究を進めていきたいと思っております。有り難うございました。

9. 参考文献

- ・ <http://www.kiriya-chem.co.jp/> キリヤ化学
- ・ 東京書籍 化学
- ・ 平成 26 年度北海道札幌西高校 SSH 生徒研究発表会資料(キトサンビーズの金属イオン吸着能に関する研究)